

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 197 19 997 A 1

21 Aktenzeichen: 197 19 997.6  
22 Anmeldetag: 13. 5. 97  
43 Offenlegungstag: 28. 5. 98

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 01 B 3/48  
C 01 B 3/32  
H 01 M 8/00  
C 10 K 3/00  
// H01M 8/06

DE 197 19 997 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

71 Anmelder:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,  
DE

72 Erfinder:

Autenrieth, Rainer, Dipl.-Ing., 89155 Erbach, DE;  
Dülk, Christian, Dipl.-Ing., 89081 Ulm, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE-AS 20 54 942  
DE-AS 19 64 810  
DE-AS 15 67 613  
DD 43 624

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Reformierungsreaktoranlage und Betriebsverfahren hierfür

57 Die Erfindung bezieht sich zum einen auf eine Reformierungsreaktoranlage mit einer Reformierungsreaktoreinheit zur Durchführung einer Reformierungsreaktion, bei der ein CO-haltiges Reformatgas erzeugt wird, und einer der Reaktoreinheit nachgeschalteten CO-Shiftreaktionseinheit zur Durchführung einer CO-Shiftreaktion für das im zugeführten Reformatgas enthaltene Kohlenmonoxid unter Zugabe von Wasser sowie zum anderen auf ein zugehöriges Betriebsverfahren.

Erfindungsgemäß weist die CO-Shiftreaktionseinheit mehrere, in Reformatgas-Strömungsrichtung voneinander beabstandete Wassereinträge auf. Bei einem erfindungsgemäßen Betriebsverfahren werden Temperatur und/oder Menge des über den jeweiligen Wassereintrag zugegebenen Wassers in Abhängigkeit von der Anlagenbelastung so eingestellt, daß sich im jeweils anschließenden Bereich der CO-Shiftreaktionseinheit eine gewünschte Temperatur und H<sub>2</sub>O-Konzentration ergeben.

Verwendung z. B. zur Wasserdampfpreformierung von Methanol in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen zwecks Gewinnung von Wasserstoff für die Brennstoffzellen aus flüssig mitgeführtem Methanol.

DE 197 19 997 A 1

Die Erfindung bezieht sich zum einen auf eine Reformierungsreaktoranlage mit einer Reformierungsreaktoreinheit zur Durchführung einer Reformierungsreaktion, durch die ein CO-haltiges Reformatgas erzeugt wird, und mit einer Reaktoreinheit nachgeschalteten CO-Shiftreaktionseinheit zur Durchführung einer CO-Shiftreaktion für das im zugeführten Reformatgas enthaltene Kohlenmonoxid unter Zugabe von Wasser sowie zum anderen auf ein Betriebsverfahren hierfür.

Anlagen dieser Art werden z. B. in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen zur Wasserdampfpreformierung von Methanol eingesetzt, um den für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoff aus flüssig mitgeführtem Methanol zu gewinnen. Für diesen mobilen Anwendungszweck sind eine kompakte Bauweise der Anlage mit hoher Volumen- und Gewichtsausnutzung und zuverlässiger Funktion sowie die Fähigkeit besonders wichtig, auf die für den Fahrzeugbetrieb typischen Lastwechsel rasch und problemlos reagieren zu können, insbesondere unter Vermeidung von zu hohen CO-Konzentrationen im erzeugten Gasgemisch, da dies bekanntermaßen zu Schädigungen der Brennstoffzellen führen kann.

Das durch die Reformierungsreaktion erzeugte Reformatgas enthält einen gewissen Anteil an Kohlenmonoxid, das für viele Anwendungszwecke unerwünscht ist, z. B. kann eine CO-Konzentration von mehr als 50 ppm zu Schädigungen in Brennstoffzellen führen, denen das Reformatgas zugeführt wird. Mit der der Reaktoreinheit nachgeschalteten CO-Shiftreaktionseinheit wird der CO-Anteil im Reformatgas beseitigt oder jedenfalls auf ein tolerierbares Maß verringert, indem das Kohlenmonoxid unter der Wirkung von zu diesem Zweck zugegebenem Wasser in Kohlendioxid umgewandelt wird.

In Anlagen, wie sie in den Patentschriften US 2.795.558 und US 3.150.931 sowie den Offenlegungsschriften EP 0 324 526 A1 und JP 60-161303 (A) offenbart sind, ist die Wasserzugabe dadurch realisiert, daß Wasser in flüssiger oder verdampfter Form in eine Zufuhrleitung eingespeist wird, mit der der CO-haltige Reformatgasstrom der CO-Shiftreaktionseinheit zugeführt wird. Dabei ist die Temperatur des eingespeisten Wassers niedriger als die Temperatur des CO-haltigen Reformatgasstroms gewählt, um letzteren zu kühlen und damit gleichzeitig das eingespeiste Wasser zu erwärmen und im Fall flüssiger Wasserzugabe zu verdampfen. Die Temperatur des zugegebenen Wassers ist günstigerweise so gewählt, daß die Temperatur des entstehenden Gemischs gerade in einem für die anschließende CO-Shiftreaktion gewünschten Bereich liegt, ohne daß eine zusätzliche Erwärmung oder Abkühlung dieses Gemischs oder des CO-haltigen Reformatgasstroms stromaufwärts der Wassereinlaßstelle erforderlich ist.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung einer Reformierungsreaktoranlage der eingangs genannten Art und eines Betriebsverfahrens hierfür zugrunde, die mit relativ geringem Aufwand und Platzbedarf eine zuverlässige Beseitigung oder jedenfalls Verringerung des CO-Anteils des Reformatgases auch bei raschen Lastwechseln ermöglichen.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Reformierungsreaktoranlage mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie eines Betriebsverfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 3.

Die Reformierungsreaktoranlage nach Anspruch 1 beinhaltet eine CO-Shiftreaktionseinheit, die mehrere, in Strömungsrichtung des Reformatgases voneinander beabstandete Wassereinlässe aufweist. Durch das mit dieser Anlage

mögliche Zugeben von Wasser an unterschiedlichen Stellen des Reformatgas-Strömungsweges in die CO-Shiftreaktionseinheit, die üblicherweise ein geeignetes Katalysatormaterial beinhaltet, steht an mehreren, in Gasströmungsrichtung voneinander beabstandeten Bereichen "frisches" Wasser zur Verfügung. Dadurch kann z. B. einer kontinuierlichen Verringerung der H<sub>2</sub>O-Konzentration längs des Shiftreaktionsweges entgegengewirkt werden, was die Raumaussnutzung der CO-Shiftreaktionseinheit und damit die Ausnutzung des in ihr gegebenenfalls vorliegenden Katalysatormaterials verbessert, so daß sich bei gegebener, geforderter CO-Umsatzleistung die CO-Shiftreaktionseinheit vergleichsweise klein bauen läßt. Des weiteren kann je nach Wahl von Temperatur und Menge des an den einzelnen Wassereinlässen zugegebenen Wassers das Temperaturprofil innerhalb der CO-Shiftreaktionseinheit in einer jeweils gewünschten Weise beeinflusst werden, was bei der herkömmlichen Wasserzugabe an nur einer Stelle stromaufwärts der CO-Shiftreaktionseinheit oder sogar schon als Teil des zu reformierenden Gasgemischs an der Eintrittsseite der Reformierungsreaktoreinheit prinzipbedingt nicht möglich ist.

Ein separater Wärmeübertrager zur Kühlung des Reformatgasstroms stromaufwärts der CO-Shiftreaktionseinheit kann entfallen, wenn das Wasser mit einer passenden Temperatur derart zugegeben wird, daß sich dadurch eine zur Durchführung der CO-Shiftreaktion jeweils gewünschte Temperatur einstellt. Im allgemeinen wird hierzu Wasser mit einer gegenüber der Temperatur für die CO-Shiftreaktion niedrigeren Temperatur zugegeben, um den demgegenüber heißeren Reformatgasstrom auf die CO-Shiftreaktionstemperatur abzukühlen und dabei gleichzeitig das Wasser zu erwärmen und gegebenenfalls zu verdampfen. Der Wegfall eines solchen Wärmeübertragers erlaubt einen kompakteren Anlagenaufbau und erhöht den Gesamtwirkungsgrad. Bei der Wasserdampfpreformierung von Methanol zum Zwecke der Wasserstoffgewinnung verbessert sich der Gesamtwirkungsgrad der Anlage gegenüber einer alternativ möglichen Beseitigung des Kohlenmonoxids mittels partieller Oxidation auch dadurch, daß die CO-Shiftreaktion zusätzlichen Wasserstoff liefert. Zudem bedarf die CO-Shiftreaktionseinheit keiner Kühlung durch eine separate Kühleinheit.

Bei einer nach Anspruch 2 weitergebildeten Reformierungsreaktoranlage besteht die CO-Shiftreaktionseinheit aus mehreren aufeinanderfolgenden Stufen mit jeweils einem in deren Reformatgas-Eintrittsbereich mündenden Wassereinlaß. Jede CO-Shiftreaktionsstufe ist zur Durchführung der CO-Shiftreaktion mit einer spezifisch für die jeweilige Stufe vorgegebenen Shiftreaktionstemperatur eingerichtet, so daß ein gewünschtes Temperaturprofil für die CO-Shiftreaktionseinheit längs des Shiftreaktionsweges erzielt werden kann. Jede Stufe kann auf die Optimierung der CO-Shiftreaktion im jeweils zugehörigen Shiftreaktionstemperaturbereich ausgelegt sein, wobei sich z. B. die gegebenenfalls in die verschiedenen Stufen eingebrachten Katalysatoren hinsichtlich Material und/oder Einbringungsform unterscheiden können.

Das Verfahren nach Anspruch 3 eignet sich zum Betrieb der Reformierungsreaktoranlage von Anspruch 1 oder 2. Bei diesem speziellen Betriebsverfahren kann die Temperatur und/oder die Menge des an den jeweiligen Wassereinlässen zugegebenen Wassers für jeden Einlaß und damit den anschließenden Abschnitt der CO-Shiftreaktionseinheit getrennt in Abhängigkeit von der Anlagenbelastung eingestellt werden. Dies kann beispielsweise in Form einer entsprechenden Regelung erfolgen, bei der die Temperatur und/oder die Menge des über den jeweiligen Wassereinlaß eingespeisten Wassers in Abhängigkeit von einer erfaßten, anlagenbelastungsspezifischen Größe, z. B. der CO-Konzentra-

tion im Reformatgas nach Austritt aus der CO-Shiftreaktionseinheit, eingestellt werden.

Bei einer Weiterbildung dieses Betriebsverfahrens nach Anspruch 4 werden für die einzelnen, jeweils an einem Wassereinlaß anschließenden Abschnitte der CO-Shiftreaktionseinheit eigene CO-Shiftreaktionstemperaturen derart gewählt, daß sich ein treppenförmig abfallendes Temperaturprofil über die gesamte CO-Shiftreaktionseinheit hinweg ergibt. Durch entsprechende Steuerung oder Regelung von Temperatur und/oder Menge des über den jeweiligen Wassereinlaß zugeführten Wassers kann dieses Temperaturprofil auch bei schwankender Anlagenbelastung aufrechterhalten werden, wobei gleichzeitig ein treppenförmig ansteigendes  $H_2O$ -Konzentrationsprofil eingestellt wird.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in den Zeichnungen dargestellt und wird nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine schematische Längsschnittansicht des prinzipiellen Aufbaus einer Reformierungsreaktoreinheit mit nachgeschalteter, mehrstufiger CO-Shiftreaktionseinheit,

Fig. 2 eine schematische, diagrammatische Darstellung des sich bei einem speziellen Betriebsverfahren für die Einheiten von Fig. 1 ergebenden Temperaturprofils,

Fig. 3 eine schematische, diagrammatische Darstellung von  $H_2O$ -Konzentrationsprofilen für die in Fig. 1 gezeigten Einheiten bei unterschiedlichen Betriebsweisen derselben und

Fig. 4 eine Längsschnittansicht einer möglichen Bauform der in Fig. 1 in ihrem prinzipiellen Aufbau dargestellten Reformierungsreaktoreinheit mit nachgeschalteter, mehrstufiger CO-Shiftreaktionseinheit.

Fig. 1 zeigt schematisch den vorliegend interessierenden Teil einer Reformierungsreaktoranlage, wie sie speziell z. B. zur Wasserdampfreformierung von Methanol zwecks Wasserstoffgewinnung in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen verwendet werden kann. Wie in Fig. 1 dargestellt, beinhaltet die Anlage eine Reformierungsreaktoreinheit 1, die in einer herkömmlichen Weise in Form einer Wärmeübertragerstruktur aufgebaut ist, was durch eine mittige Trennlinie 2 symbolisiert ist. In üblicher, nicht gezeigter Weise wird der Reformierungsreaktoreinheit 1 eingangsseitig ein erhitztes Wasserdampf/Methanol-Gemisch zugeführt und in dieser unter der Wirkung eines geeigneten Katalysators in ein Reformatgas reformiert, das zum Großteil aus Wasserstoff besteht, jedoch einen gewissen Anteil an Kohlenmonoxid aufweist. Um diesen CO-Anteil zu verringern, ist der Reformierungsreaktoreinheit 1 eine CO-Shiftreaktionseinheit 3 nachgeschaltet, die aus mehreren, in Reformatgas-Strömungsrichtung direkt hintereinanderliegenden Stufen besteht, von denen in Fig. 1 stellvertretend für eine je nach Anwendungsfall beliebige Anzahl  $n$  von Stufen, mit  $n \geq 2$ , zwei Stufen 3a, 3b gezeigt sind, wobei die stromaufwärtige Stufe 3a mit ihrem Eintrittsbereich direkt an den Austrittsbereich der Reformierungsreaktoreinheit 1 angrenzt.

Jede CO-Shiftreaktionsstufe 3a, 3b weist einen zugehörigen Wassereinlaß 4a, 4b auf, der in ihren strömungsaufwärtigen Bereich und damit in ihren Reformatgas-Eintrittsbereich mündet und über den Wasser flüssig oder gasförmig zugegeben werden kann. Jede der gasdurchlässig seriell aneinandergrenzenden CO-Shiftreaktionsstufen 3a, 3b ist mit einer zugehörigen Katalysatorpelletschüttung 5a, 5b befüllt, welche die CO-Shiftreaktion in einem für die jeweilige Stufe vorgesehenen Temperaturbereich zu katalysieren vermag.

Die Anlage läßt sich gemäß einem möglichen, vorteilhaften Betriebsverfahren so betreiben, daß sich für die in Fig. 1 gezeigten Einheiten ein in Fig. 2 schematisch wiedergege-

benes Temperaturprofil  $T_p$  ergibt, wobei in Fig. 2 auf der Abszisse der Gasströmungsweg  $x$  längs der Einheiten von Fig. 1 abgetragen ist. Speziell wird die Reformierungsreaktoreinheit mittels entsprechender Wärmezufuhr über ihre Wärmeübertragerstruktur auf einer zur Durchführung der Wasserdampf/Methanol-Reformierungsreaktion ausreichenden Temperatur  $T_R$  gehalten. Diese Temperatur  $T_R$  ist für eine optimale CO-Umwandlung in der anschließenden CO-Shiftreaktionseinheit 3 zu hoch. Als günstig erweist sich vielmehr ein treppenförmig längs des Gasströmungsweges  $x$  abfallendes Temperaturprofil, bei dem für die CO-Shiftreaktion in der ersten CO-Shiftreaktionsstufe 3a eine gegenüber der Temperatur  $T_R$  in der Reformierungsreaktoreinheit 1 geringere Temperatur  $T_{s1}$  und in der anschließenden, zweiten CO-Shiftreaktionsstufe 3b eine gegenüber derjenigen in der vorangegangenen Stufe 3a geringere Temperatur  $T_{s2}$  gewählt sind, wie dies in Fig. 2 qualitativ und idealisiert wiedergegeben ist.

Die Temperaturabsenkung beim Übergang von der Reformierungsreaktoreinheit 1 zur ersten CO-Shiftreaktionsstufe 3a sowie zwischen jeweils zwei aufeinanderfolgenden CO-Shiftreaktionsstufen 3a, 3b wird allein dadurch bewerkstelligt, daß in den stromaufwärtigen Bereich der jeweiligen CO-Shiftreaktionsstufe 3a, 3b über den zugehörigen Wassereinlaß 4a, 4b Wasser mit einer hierfür geeigneten Temperatur und Menge zugegeben wird. Speziell ist die Temperatur des zugegebenen Wassers niedriger als die gewünschte Temperatur in der vorangehenden CO-Shiftreaktionsstufe 3a bzw. der Reformierungsreaktoreinheit 1. Temperatur und Menge des in die jeweiligen CO-Shiftreaktionsstufe 3a, 3b eingespeisten Wassers sind so aufeinander abgestimmt, daß das im Eintrittsbereich der jeweiligen CO-Shiftreaktionsstufe 3a, 3b entstehende Gemisch aus dem heißeren, von der vorangehenden CO-Shiftreaktionsstufe 3a bzw. der Reformierungsreaktoreinheit 1 kommenden Reformatgas und dem kälteren, zugegebenen Wasser die für die betreffende Stufe gewünschte Shiftreaktionstemperatur  $T_{s1}$ ,  $T_{s2}$  hat. Auf diese Weise sind keinerlei separate Kühleinheiten zur Reformatgaskühlung erforderlich, was einen beim Einsatz in Kraftfahrzeugen besonders erwünschten, kompakten Aufbau der Anlage begünstigt.

Über die für jede CO-Shiftreaktionsstufe 3a, 3b einzeln vorgesehenen Wassereinlässe 4a, 4b kann nicht nur das Temperaturprofil, sondern auch das  $H_2O$ -Konzentrationsprofil durch entsprechende Mengensteuerung des in die einzelnen CO-Shiftreaktionsstufen 3a, 3b zugegebenen Wasser kontrolliert eingestellt werden. Dies ist in Fig. 3 als Diagramm der  $H_2O$ -Konzentration  $\lambda$  in Abhängigkeit vom Gasströmungsweg  $x$  veranschaulicht, wobei die Profile in qualitativer, idealisierter Form wiedergegeben sind. Die gestrichelte Kennlinie  $\lambda_1$  veranschaulicht zu Vergleichszwecken den im wesentlichen konstanten Verlauf der  $H_2O$ -Konzentration bei demjenigen herkömmlichen Betriebsverfahren, bei dem das für die CO-Shiftreaktion benötigte Wasser bereits mit dem zu reformierenden Wasserdampf/Methanol-Gemisch durch entsprechend erhöhten Wasserdampfanteil an der Eingangsseite der Reformierungsreaktoreinheit 1 zugegeben wird. Es zeigt sich, daß korrespondierend zum treppenförmig abfallenden Temperaturprofil gemäß Fig. 2 im allgemeinen ein treppenförmiger Anstieg der  $H_2O$ -Konzentration  $\lambda$  längs des Reformatgasströmungsweges  $x$  zu geringeren CO-Konzentrationen im Reformatgas am Ausgang der CO-Shiftreaktionseinheit 3 führt als diese herkömmliche Betriebsweise. In Fig. 3 sind zwei Beispiele solcher Betriebsverfahren mit treppenförmigem  $H_2O$ -Konzentrationsanstieg dargestellt, wobei in einem ersten Fall das Konzentrationsprofil  $\lambda_a$  in der zweiten CO-Shiftreaktionsstufe 3b etwa auf dem Niveau  $\lambda_1$  des vergleichend betrachteten her-

kömmlichen Verfahrens und ansonsten darunter liegt, während in einem zweiten Fall das  $H_2O$ -Konzentrationsprofil  $\lambda_0$  nur in der Reformierungsreaktoreinheit 1 geringer als die  $H_2O$ -Konzentration  $\lambda_1$  des herkömmlichen Verfahrens ist und ansonsten über diesem Niveau liegt. Durch die mittels des vorliegenden Verfahrens realisierte Steuerung oder Regelung der Temperatur und der  $H_2O$ -Konzentration in jeder einzelnen CO-Shiftreaktionsstufe 3a, 3b läßt sich eine sehr effektive CO-Umwandlung mit hohem Raumnutzungsgrad und damit hohem Nutzungsgrad der in die CO-Shiftreaktionsstufen 3a, 3b eingebrachten Katalysatorschüttungen 5a, 5b erreichen. Bei Bedarf können zusätzlich die Katalysatorschüttungen 5a, 5b der einzelnen CO-Shiftreaktionsstufen 3a, 3b in Anpassung an deren unterschiedliche Temperaturen  $T_{s1}$ ,  $T_{s2}$  und  $H_2O$ -Konzentrationen unterschiedlich realisiert sein, z. B. durch Verwenden unterschiedlicher Katalysatormaterialien und/oder unterschiedlicher Pelletgrößen etc.

Temperatur und Menge des über einen jeweiligen Wassereinlaß 4a, 4b in die betreffende CO-Shiftreaktionsstufe 3a, 3b zugegebenen Wassers werden in Abhängigkeit von der Anlagenbelastung derart gesteuert oder bei Bedarf geregelt, daß die gewünschten, eine ausreichende CO-Umwandlung gewährleistenden Temperaturen und  $H_2O$ -Konzentrationen in den jeweiligen CO-Shiftreaktionsstufen 3a, 3b auch bei Lastwechseln aufrechterhalten werden. Dadurch wird das Auftreten zu hoher Spitzenwerte der CO-Konzentration im Reformatgas ausgangsseitig der CO-Shiftreaktionseinheit 3 während Lastwechseln vermieden, was ansonsten z. B. bei Verwendung des Reformatgases für Brennstoffzellen zu Schädigungen derselben führen könnte. Aufgrund der effektiven CO-Verringerung durch die CO-Shiftreaktionseinheit 3 kann die Reformierungsreaktoreinheit 1 bei vergleichsweise hohen Temperaturen und auch mit relativ großen Temperaturschwankungen betrieben werden, ohne daß die CO-Konzentration am Ausgang der CO-Shiftreaktionseinheit zu stark ansteigt. Dies verbessert die Effizienz der Reformierungsreaktion in der Reformierungsreaktoreinheit 1, so daß letztere bei gegebener, geforderter Reformierungsleistung vergleichsweise kompakt gebaut werden kann. Auf den Gesamtwirkungsgrad der Anlage wirkt sich neben der Tatsache, daß in der CO-Shiftreaktionseinheit 3 keine Wärme an ein Kühlmedium abgegeben wird, auch die Tatsache günstig aus, daß durch die CO-Shiftreaktion zusätzlicher Wasserstoff gebildet und durch die geringere erforderliche  $H_2O$ -Konzentration in der Reformierungsreaktoreinheit 1, wie in Fig. 3 zu erkennen, Verdampfungswärme eingespart wird.

Fig. 4 zeigt eine mögliche Bauform des in Fig. 1 dargestellten prinzipiellen Aufbaus aus einer Reformierungsreaktoreinheit 11 und einer CO-Shiftreaktionseinheit 20, bei der die beiden Einheiten in einem gemeinsamen Gehäuse 10 untergebracht sind. Die Reformierungsreaktoreinheit 11 beinhaltet eine Mehrzahl von parallelen, mit einer geeigneten Katalysatorpelletschüttung gefüllten Reaktionsrohren 12, die zusammen den Reformierungsreaktionsraum bilden und sich longitudinal sowie mit lateralem Abstand voneinander durch einen Heizraum 13 hindurch erstrecken, durch den über einen Heizmediumeinlaß 14 und einen Heizmediumauslaß 15 ein geeignetes Heizmedium hindurchgeführt wird. Die Reaktionsrohre 12 münden eintritsseitig in eine Verteilerzone 16, welcher das zu reformierende Gasgemisch über einen Gemischeinlaß 17 zugeführt wird, und sitzen auslaßseitig auf einem Rückhaltesieb 18 auf, mit dem ein Herausfallen von Katalysatorpartikeln verhindert wird. An das Rückhaltesieb 18 schließt sich ein Reformatgassammelraum 19 an, über den das gebildete Reformatgas in die anschließende CO-Shiftreaktionseinheit 20 eingeleitet wird.

Dabei mündet eine erste Wassereinlaßleitung 21 mit endseitiger Zerstäubungsdüse in den Reformatgassammelraum 19. Über diese Leitung 21 kann Wasser gesteuert an der Eintrittsseite der CO-Shiftreaktionseinheit 20 eingedüst werden. Das dergestalt mit Wasser angereicherte Reformatgas gelangt zunächst in eine erste CO-Shiftreaktionsstufe 20a und anschließend in eine zweite CO-Shiftreaktionsstufe 20b, die jeweils mit einer geeigneten Katalysatorschüttung befüllt und über eine gasundurchlässige Trennwand 22 voneinander getrennt sind. Über den beiden CO-Shiftreaktionsstufen 20a, 20b ist ein katalysatorfreier Übergangsraum 23 gebildet, in den der durch die erste CO-Shiftreaktionsstufe 20a hindurchgeführte Reformatgasstrom gelangt, bevor er in die zweite CO-Shiftreaktionsstufe 20b eintritt. In diesen Übergangsraum 23 mündet eine zweite, mit einer endseitigen Zerstäuberdüse abschließende Wassereinlaßleitung 24, über die somit dem Reformatgasstrom weiteres Wasser gesteuert zudosiert werden kann, bevor er die zweite CO-Shiftreaktionsstufe 20b passiert.

An der unterliegenden Austrittsseite der zweiten CO-Shiftreaktionsstufe 20b ist wiederum ein Rückhaltesieb 25 angeordnet, welches die darüberliegende Katalysatorpelletschüttung trägt und an das sich darunter ein Auslaßraum 26 anschließt, von dem das in seinem CO-Anteil in gewünschter Weise verminderte Reformatgas über einen seitlichen Gasauslaß 27 nach außen strömt. Es versteht sich, daß sich für die Baueinheit von Fig. 4 alle Funktionseigenschaften und Vorteile ergeben, wie sie oben zu deren prinzipiellem, in Fig. 1 gezeigtem Aufbau anhand der Fig. 2 und 3 erläutert sind.

Es versteht sich, daß neben der beschriebenen Anlage und den hierzu beschriebenen Betriebsverfahren weitere erfindungsgemäße Anlagen und Betriebsverfahren realisierbar sind, welche die zum beschriebenen Beispiel erwähnten Eigenschaften und Vorteile besitzen. So können je nach Anwendungsfall andersartige Temperatur- und  $H_2O$ -Konzentrationsprofile und/oder eine beliebige Anzahl weiterer CO-Shiftreaktionsstufen neben den zwei gezeigten vorgesehen sein. Erfindungsgemäße Anlagen und Verfahren sind nicht auf den Einsatz in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen beschränkt, sondern überall dort verwendbar, wo eine Reformierungsreaktion durchgeführt werden soll, die zu einem CO-haltigen Reformatgas führt, dessen CO-Anteil entfernt oder jedenfalls verringert werden soll.

#### Patentansprüche

1. Reformierungsreaktoranlage, insbesondere zur Wasserdampfreformierung von Methanol, mit
  - einer Reformierungsreaktoreinheit (1) zur Durchführung einer Reformierungsreaktion, durch die ein CO-haltiges Reformatgas erzeugt wird, und
  - einer der Reformierungsreaktoreinheit nachgeschalteten CO-Shiftreaktionseinheit (3) zur Durchführung einer CO-Shiftreaktion für das im zugeführten Reformatgas enthaltene Kohlenmonoxid unter Zugabe von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß
  - die CO-Shiftreaktionseinheit (3) mehrere, in Reformatgasströmungsrichtung voneinander beabstandete Wassereinlässe (4a, 4b) aufweist.
2. Reformierungsreaktoranlage nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die CO-Shiftreaktionseinheit (3) aus mehreren aufeinanderfolgenden CO-Shiftreaktionsstufen (3a, 3b) besteht, von denen jede einen in ihren Reformatgas-Eintrittsbereich mündenden Wassereinlaß (4a, 4b) aufweist und zur Durchfüh-

zung der CO-Shiftreaktion mit einer für sie individuell vorgebbaren Shiftreaktionstemperatur eingerichtet ist.

3. Verfahren zum Betrieb einer Reformierungsreaktoranlage nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Temperatur ( $T_{s1}$ ,  $T_{s2}$ ) und/oder die Menge des über den jeweiligen Wassereinlaß (4a, 4b) zugegebenen Wassers in Abhängigkeit von der Anlagenbelastung so eingestellt werden, daß die Temperatur und die  $H_2O$ -Konzentration im anschließenden Abschnitt der CO-Shiftreaktionseinheit (3) innerhalb eines jeweils vorgegebenen Sollbereiches verbleiben.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem des weiteren die Temperaturen ( $T_{s1}$ ,  $T_{s2}$ ) und  $H_2O$ -Konzentrationen für die einzelnen Wassereinlässe (4a, 4b) so gewählt werden, daß sich in Reformatgasströmungsrichtung ein treppenförmig abfallendes Temperaturprofil und ein treppenförmig ansteigendes  $H_2O$ -Konzentrationsprofil  $\lambda_a$ ,  $\lambda_b$  ergeben.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

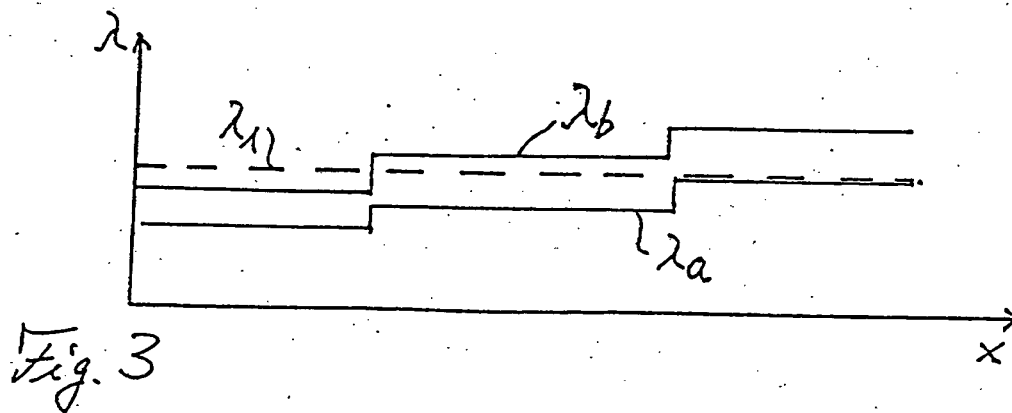
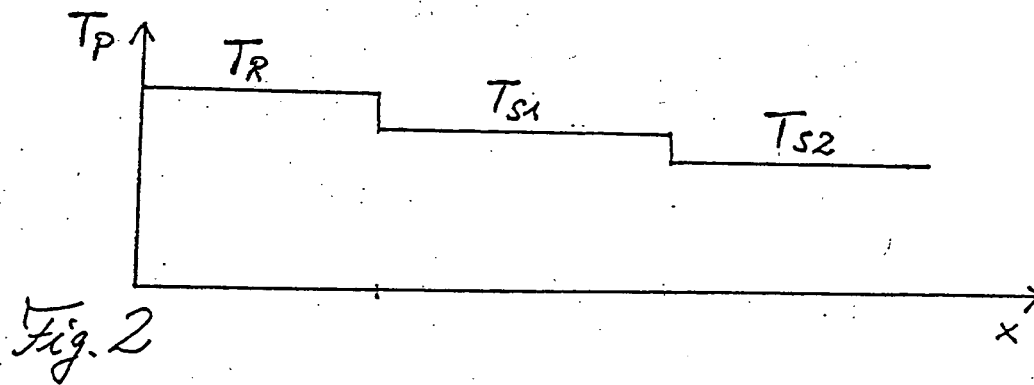
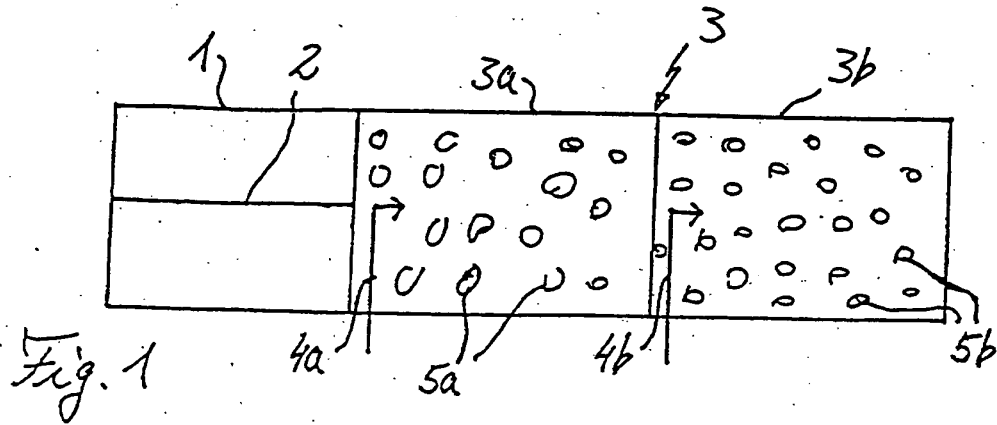
50

55

60

65

- Leerseite -



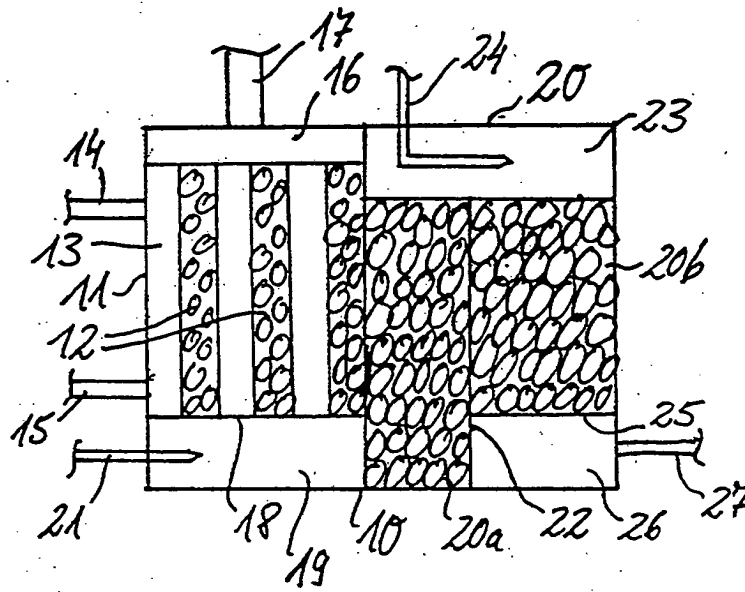


Fig. 4